

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-127371

(43)Date of publication of application : 08.07.1985

(51)Int.Cl.

C09D 1/00

(21)Application number : 58-235645

(71)Applicant : HOECHST GOSEI KK

(22)Date of filing : 13.12.1983

(72)Inventor : SATO YASUO
FUKUMORI KATSUAKI
IKEBAYASHI NOBUHIKO

(54) INORGANIC COATING MATERIAL COMPOSED MAINLY OF COLLOIDAL SILICA

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled coating material for wood, concrete, etc., having excellent heat resistance, water-resistant adhesivity and stickiness, and tailored adhesivity meeting the adherend, by compounding colloidal silica with an aqueous emulsion of vinylsilane.

CONSTITUTION: The objective coating material is obtained by compounding (A) 100pts.(wt.) (solid basis) of an aqueous emulsion prepared by the emulsion copolymerization of (i) preferably 1W10pts. of a vinylsilane (e.g. γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane) with (ii) an acrylic monomer (e.g. an alkyl acrylate having 1W 12C alkyl group) and if necessary (iii) a copolymerizable monomer [the sum of the components (i)W(iii) is 100pts.] in the presence of a polymerizable emulsifier and/or an anionic emulsifier, with (B) 20,000W500pts. of colloidal silica.

USE: Coating of plastic film or paper, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平1-41180

⑬ Int. Cl. 4
C 09 D 1/00識別記号
PCN庁内整理番号
6770-4J

⑭ 公告 平成1年(1989)9月4日

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 コロイダルシリカを主体とした無機質塗装材

⑯ 特 願 昭58-235645

⑰ 公 開 昭60-127371

⑱ 出 願 昭58(1983)12月13日

⑲ 昭60(1985)7月8日

⑳ 発 明 者	佐 藤 靖 男	東京都港区赤坂4丁目10番33号	ヘキスト合成株式会社内
㉑ 発 明 者	福 森 克 明	東京都港区赤坂4丁目10番33号	ヘキスト合成株式会社内
㉒ 発 明 者	池 林 信 彦	東京都港区赤坂4丁目10番33号	ヘキスト合成株式会社内
㉓ 出 願 人	ヘキスト合成株式会社	東京都港区赤坂4丁目10番33号	
㉔ 代 理 人	弁理士 朝日奈 宗太		
審 査 官	川 上 義 行		

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 (a) コロイダルシリカと
(b) ビニルシランとアクリル系単量体と、所望に
よりこれらと共重合性の単量体とを、重合性乳
化剤および／またはアニオン性乳化剤を用いて
乳化重合した水性エマルジョンとからなり、
コロイダルシリカの固形分含量が、該水性エマ
ルジョンの固形分100重量部に対して、20000～
500重量部である、コロイダルシリカを主体とし
た無機質塗装材。

発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

本発明はコロイダルシリカを主体とした無機質
塗装材に関する。

〔従来技術〕

コロイダルシリカとは、二酸化珪素をコロイド
状に水分散させた超微粒子シリカゾルまたは超微
粒子粉末シリカで、いずれも一次粒子の粒子径は
7～50μmで球状を示すものである。

ゴムの充填材としても使用されるので、ホワイ
トカーボンとも称され、塩化ビニル樹脂やリノリ
ウムなどにも充填材として用いられる。最近は、
無機質塗装材用バインダーとしても用いられ、そ
のすぐれた耐熱性や耐候性が賞用されている。

しかし乍ら、塗装材用バインダーとしては顔料
などの結合力および被塗装面への密着力におい
て、合成樹脂などの有機系にくらべて劣るという

欠点があつた。

本発明者らは、このような欠点を解決するため
には、合成樹脂を配合することが有効であると思
え、種々の合成樹脂を加えてみたが、塗装材用バ
インダーとして使用するためには、配合する合成
樹脂の形態はエマルジョン型が使用しやすいとい
う結論をえて、エマルジョン型合成樹脂を配合す
る検討を行なつた。

ところが、コロイダルシリカは水中に分散する
と表面活性が大きいので、通常合成樹脂エマル
ジョンを混合するとエマルジョンが凝集するか、
あるいは非常に不安定な状態となるという問題が
生じ、使用することができなかつた。

本発明者らは、上記の欠点がコロイダルシリカ
とエマルジョンとの親和性およびエマルジョン自
体の乳化安定性に起因すると考え、コロイダルシ
リカと親和性のよいエマルジョンとして、最近開
発されてきた耐水性、耐薬品性、金属などへの密
着性、耐摩耗性などのすぐれたビニルシラン系合
成樹脂エマルジョンに着目し、その乳化力、とく
に分散している樹脂粒子がきわめて安定に分散状
態を保つ能力を向上させるべく鋭意研究した結
果、単量体組成と乳化剤を特定して乳化重合した
ビニルシラン系水性エマルジョンを用いることに
より、これらの問題がすべて解決されることを見
出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は(a)コロイダルシリカと(b)ビ

ニルシランとアクリル系単量体と、所望によりこれらと共重合性の単量体とを、重合性乳化剤および／またはアニオン性乳化剤を用いて乳化重合した水性エマルジョンとからなり、コロイダルシリカの固形分含量が該水性エマルジョンの固形分100重量部に対して、20000～500重量部である、コロイダルシリカを主体とした無機質塗装材である。

本発明で使用するコロイダルシリカはコロイド珪酸とも呼ばれ、一般には水化物として水中に懸濁している二酸化珪素をいうが、非水懸濁液や微粉状のものもある。

製法としては、四ハロゲン化珪素を水中に加えるか、珪酸アルカリの水溶液に徐々に濃塩酸を加えればよい。

本発明で用いるビニルシランとしては加水分解型のものが好適であり、たとえばビニルトリメトオキシシラン、ビニルトリエトオキシシラン、ビニルトリス（2-メトオキシエトオキシ）シラン、ビニルトリアセトオキシシラン、γ-メタクリロオキシプロピルトリメトオキシシラン、ビニルトリクロシラン、γ-メタクリロオキシプロピルトリス（メトオキシエトオキシ）シランなどであるが、共重合性の点からγ-メタクリロオキシプロピルトリメトオキシシランが最も好ましい。

本発明で用いるアクリル系単量体としては、アルキル基の炭素原子が1～12個のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素原子が1～12個のメタクリル酸アルキルエステルである。そして、これらと共重合させる単量体としてはスチ*

*レンがある。その他の単量体としては、少量のN-メチロールアクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル、α-位で分岐した飽和カルボン酸のビニルエステルなどがある。

ビニルシランの共重合割合は、アクリル系単量体および共重合用単量体の合計100重量部に対して0.5～15重量部、好ましくは1～10重量部である。

10 好適な共重合体の組合せは、ビニルトリメトオキシシラン・アクリル酸ブチル・メタクリル酸メチル；ビニルトリエトオキシシラン・アクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸メチル・アクリル酸；ビニルメトオキシシラン・アクリル酸ブチル・スチレン；ビニルトリアセトオキシシラン・アクリル酸ブチル・メタクリル酸メチル；ビニルトリス（2-メトオキシエトオキシ）シラン・アクリル酸2-エチルヘキシル・スチレン；γ-メタアクリルオキシプロピルトリメトオキシシラン・アクリル酸オクチル・メタクリル酸メチルなどが挙げられる。

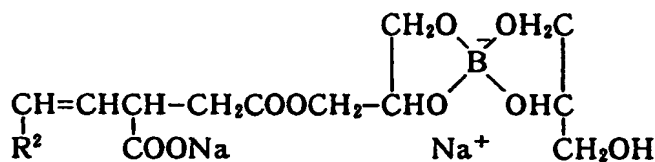
乳化剤としては、次に挙げるごとき重合性乳化剤が用いられる。すなわち、

(i) アルキルアリルスルホサクシネートのアルカリ塩



（式中、R¹は炭素数8～20個のアルキル基）

30 (2) ソジウム（グリセリンn-アルケニルサクシノイルグリセリン）ポラート



（式中、R²は炭素数12～20個のアルキル基）

(3) スルホプロピルマレイン酸モノアルキルエステルのアルカリ塩



(4) アクリル酸またはメタクリル酸のポリオキシエチレンアルキルエステル



40 （式中、R⁴はHまたはCH₃、R⁵は炭素数8～20個のアルキル基、nは1～20の整数）などである。

これらの重合性乳化剤は、単量体とともに共重合してしまい、きわめて安定なエマルジョンを形

成するのに役立つのである。

また、アニオン性乳化剤としては、アルキルア
リルポリエーテルスルホン酸のナトリウム塩、ラ
ウリルスルホン酸のナトリウム塩、アルキルベン
ゼンスルホン酸のナトリウム塩、ポリオキシエチ
レンノニルフエニルエーテル硫酸のナトリウム
塩、ジ2エチルヘキシルスルホコハク酸のナトリ
ウム塩、モノあるいはジドデシルジフェニルエ
テルジスルホン酸のナトリウム塩などが用いられ
る。

これらのアニオン性乳化剤を用いて製造したビ
ニルシランとアクリル系単量体との共重合体エマ
ルジョンは、コロイダルシリカ水溶液との混和性
がきわめてよい。

重合方法としては、単量体の仕込方法が回分方
式でも、連続送入方式でもよい。また一部を先に
重合したのち、残部を連続的に送入する方式でも
よい。

連続的に送入する単量体は、そのままでよい
が、水と乳化剤を用いて単量体乳化液として送入
する方式は、きわめて好適である。また、高温重
合でも、レドックス重合でもよい。

コロイダルシリカ(a)と、前記のビニルシラン系
水性エマルジョン(b)との配合割合は、該水性エマ
ルジョンの固形分100重量部に対して、20000～
500重量部が好ましい。20000重量部以上でも混和
安定性には何ら問題がないが、塗装剤とした場合
に顔料やフィラーの結合力や素地への密着力が不
足するので実用的でない。また500重量部以下で
は塗装剤としての耐熱性が不足するので好ましく
ない。

このように、きわめて耐熱性と耐水接着性のす
ぐれた塗膜を形成する無機質塗装材は水性エマル
ジョン(b)の共重合組成を変えることにより、粘着
性を附与したり、接着対象によつて接着性能を変
えたりすることができるので、木材やコンクリー
トの表面塗装や、プラスチックフィルムのコーテ
ィングや紙のコーティングなどにも使用できる。

次に実施例と比較例をあげて本発明を説明す
る。

実施例 1

アルキルアリルスルホサクシネートのナトリウ
ム塩2重量部の存在下にアクリル酸ブチル50重量
部、メタクリル酸メチル44重量部、ビニルトリメ

トオキシシラン6重量部からなる混合単量体を乳
化重合してえた固形分含有量40重量%、粘度100
センチボイズのエマルジョン100重量部に粒子径
10～20 μ m、固形分含有量30重量%のコロイダル
シリカ水溶液8000重量部を加えて、固形分濃度30
重量%、粘液30センチボイズ、pH8.5の無機質塗
装材をえた。このものは常温で3ヶ月間放置して
も、きわめて安定であつた。

実施例 2

10 実施例1で用いた乳化剤、アルキルアリルスル
ホサクシネートのナトリウム塩の代りに、スルホ
プロピルマレイン酸モノアルキルエステルのナト
リウム塩を使用し、コロイダルシリカ水溶液の使
用量を4000重量部に変えた以外は、実施例1と同
様にして無機質塗装材をえた。このものは常温で
3ヶ月間放置してもきわめて安定であつた。

実施例 3

実施例1のビニルトリメトオキシシランの代り
にγ-メタクリロオキシプロピルトリメトオキシ
シランを用い、コロイダルシリカ水溶液の使用量
を800重量部に変えた以外は実施例1と同様にし
て、無機質塗装材をえた。このものは常温で3ヶ
月間放置しても、きわめて安定であつた。

実施例 4

25 実施例1で用いた乳化剤、アルキルアリルスル
ホサクシネートのナトリウム塩の代りに、ラウリ
ルスルホン酸のナトリウム塩を使用した以外は実
施例1と同様にして、無機質塗装材をえた。この
ものは常温で3ヶ月間放置してもきわめて安定で
あつた。

比較例 1

35 実施例1において、ビニルトリメトキシシラン
を用いずに重合した以外は、実施例1と全く同様
にしてえた、固形分含有量40重量%、粘度75セン
チボイズのエマルジョン100重量部に、実施例1
で用いたものと同様のコロイダルシリカ水溶液
8000重量部を加えたところ、増粘し始め、不安定
となり、1ヶ月後、完全にゲル化した。

比較例 2

40 実施例2においてスルホプロピルマレイン酸モ
ノアルキルエステルのナトリウム塩の代りに、非
イオン性界面活性剤を用いた以外は、全く同様に
して重合した固形分含有量40重量%、粘度50セン
チボイズのエマルジョン100重量部に、実施例2

で用いたものと同様のコロイダルシリカ水溶液700重量部を加えたところ、直ちにゲル化が起り、沈殿物が生じた。

比較例 3

実施例 1 で用いたものと同じ、粒子径10～20 μ m、固形分含有量30重量%のコロイダルシリカ水溶液。

比較例 4

実施例 1 で用いたものと同じ、固形分含有量40重量%、粘度100センチポイズのエマルジョン。

比較試験

実施例 1～4 でえた無機質塗装材と、比較例 3 および 4 の試料を用いて、ガラス板に0.2mmの厚さになるように塗布し、40℃で乾燥したのについて耐熱性と密着性を測定した。その結果は第 1 表のとおりであった。

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎	×
耐水密着性(ゴバン目試験)	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100	100/100

耐熱性：塗布面同士を合せて、250g/cm²の荷重下に250℃×1時間放置の耐熱プロツキング性を見た。

◎：全くプロツキングせず

△：少しプロツキングする

×：プロツキングし、はがすことができない

ゴバン目試験：JIS K 5400による。試験片に直交する縦横11本ずつの平行線を1mmの間隔で引いて1cm²の中に100個のます目ができるようにゴバン目状の切り傷をつける。ついで室温水に1昼夜浸漬する。

水浸漬後表面の水を口紙でふき取り、セロテープによる剝離試験を行なう。

ます目100個のうち、剝離しないます目の数で表示する。